

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> HO1L 21/205 21/3065 識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示簡所

27 -> grord electrosto 27f > Neater 27e -> liquipation room 27a -> medicin " 27h -> cooley piper.

10/03/2002, EAST Version: 1.03.0002

# Printed by EAST

UserID: RZervigon

Computer: WS08356

**Date:** 10/03/2002

**Time:** 15:05

# **Document Listing**

Document	Image pages	Text pages	Error pages	
JP 07192895 A	10	2	0	
Total	10	2	0	

#### CLIPPEDIMAGE= JP407192895A

PAT-NO: JP407192895A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07192895 A

TITLE: PLASMA PROCESSING DEVICE AND PLASMA PROCESSING

METHOD USING THIS DEVICE

PUBN-DATE: July 28, 1995

**INVENTOR-INFORMATION:** 

**NAME** 

KATAYAMA, KATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO METAL IND LTD

N/A

APPL-NO: JP05332462

APPL-DATE: December 27, 1993

INT-CL (IPC): H05H001/46;C23C014/34;C23F004/00;H01L021/205

;H01L021/3065

#### **ABSTRACT:**

PURPOSE: To constantly maintain the temperature of a medium at a temperature near the boiling point even in the case where the peripheral wall of a plasma generating chamber is irradiated with plasma during the plasma processing by using a medium having a boiling point near a desired processing temperature to perform the plasma processing.

CONSTITUTION: A plasma processing device is provided with a plasma generating

chamber 11 for processing a sample S inside, a constant temperature medium chamber 11a embedded at a least one part of the peripheral wall 11w of the plasma generating chamber 11, a liquidizing chamber 11e communicated with the constant temperature medium chamber 11a, a heater 11f for heating the medium

10/03/2002, EAST Version: 1.03.0002

sealed inside of the constant temperature medium chamber 11a, and a cooling pipe 11h for liquidizing the medium vaporized inside of the constant temperature medium chamber 11a. As a result, the peripheral wall 11a can be set at a desired temperature appropriate for the processing in a short time, and even in the case where the processing is performed any times, temperature of the medium can be stably maintained at a desired temperature, and the plasma processing speed is maintained constant.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

#### (19)日本国特許庁(JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

### 特開平7-192895

(43)公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
H05H	1/46	M	9014-2G		
C 2 3 C	14/34	K	8414-4K		
C 2 3 F	4/00	С	8417-4K		
		D.	8417-4K		
				H01L 21/302	В
			審査請求	未請求 請求項の数3 O	L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-332462

(22)出顧日

平成5年(1993)12月27日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 片山 克生

大阪府大阪市中央区北浜 4丁目 5番33号

住友金属工業株式会社内

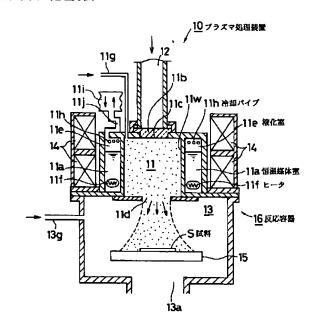
(74)代理人 弁理士 井内 龍二

#### (54) 【発明の名称】 プラズマ処理装置及び該装置を用いたプラズマ処理方法

#### (57)【要約】

【構成】 その内部において試料Sを処理するためのプラズマ生成室11と、プラズマ生成室11の周囲壁11 wの少なくとも一部に内設された恒温媒体室11aと、恒温媒体室11aに連通した液化室11eと、恒温媒体室11a内に封入される媒体を加熱するためのヒータ11fと、恒温媒体室11a内で気化した媒体を液化するための冷却パイプ11hとを備えているプラズマ処理装置10。

【効果】 所望処理温度近傍の沸点を有する媒体を用いてプラズマ処理を行うことにより、プラズマ生成室11の周囲壁11wがプラズマ処理中にプラズマ照射を受けて加熱されても、媒体の温度が沸点近傍で恒温維持される。その結果、周囲壁11wを短時間で処理に適した所望温度に設定できると共に処理回数を重ねても所望温度で安定的に維持することができ、プラズマ処理速度を一定に維持することができる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 その内部において試料を処理するための 反応容器と、該反応容器の周囲壁の少なくとも一部に内 設された恒温媒体室と、該恒温媒体室に連通した液化室 と、前記恒温媒体室内に封入される媒体を加熱するため の加熱手段と、前記恒温媒体室内で気化した媒体を液化 するための冷却手段とを備えていることを特徴とするプ ラズマ処理装置。

【請求項2】 その内部において試料を処理するための 反応容器と、該反応容器内に配設された構成部材と、該 10 構成部材の少なくとも一部に内設された恒温媒体室と、 該恒温媒体室に連通した液化室と、前記恒温媒体室内に 封入される媒体を加熱するための加熱手段と、前記恒温 媒体室内で気化した媒体を液化するための冷却手段とを 備えていることを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項3】 前記恒温媒体室内に封入された媒体を前記加熱手段を用いて媒体の沸点近傍の温度まで加熱するとともに、前記恒温媒体室内で気化した媒体を前記冷却手段を用いて冷却して液化しつつ、前記反応容器内においてプラズマを生成して前記試料を処理することを特徴 20とする請求項1または請求項2記載のプラズマ処理装置を用いたプラズマ処理方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はプラズマ処理装置及び該装置を用いたプラズマ処理方法に関し、より詳細には試料に対してエッチング、薄膜形成等のプラズマ処理を施すためのプラズマ処理装置及び該装置を用いたプラズマ処理方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】近年、減圧下にある真空容器内に高周波等を供給してガス放電を起こさせてプラズマを発生させ、該プラズマを試料表面に照射することによりエッチングや薄膜形成等の処理を行う方法およびその装置は、高集積半導体素子等の製造に欠かせないものとして、盛んに研究開発が進められている。

【0003】このような装置として、高周波を用いた平行平板型反応性イオンエッチング(RIE;Reactive I on Etching)装置、平行平板型スパッタ装置や、高周波及び磁場を用いたマグネトロンRIE装置などが挙げられる。また、マイクロ波及び磁場を用いることにより低ガス圧力領域で活性度の高いプラズマを発生させることのできる装置として、有磁場マイクロ波プラズマ処理装置や電子サイクロトロン共鳴励起(ECR:Electron C yclotron Resonance)プラズマ処理装置は特に将来的にも有望視されている。

【0004】上記した各種装置を用い、試料表面にプラ ズマ処理を施す場合、特に反応容器、防着板、ターゲッ ト、電力導入用電極等のプラズマに曝される部材がプラ ズマ照射を受けることにより蓄熱し、前記試料の処理枚 50

数の増加に伴って前記部材の温度が次第に上昇する。これに起因してプラズマ処理速度やエッチング選択比が変化するという問題があった。例えば酸化膜のエッチング装置においては、CF4等のガスをエッチングガスとして用いるが、この分解物であるCが通常プラズマ生成室内に付着する。このCの付着量は温度に依存し、前記部材の温度が上がると付着量は減少する。このため連続処理条件下では、プラズマ生成室部材へのCの付着量が減少し、代わって試料へのCの付着量が増加し、前記試料のエッチング速度が低下する。

2

【0005】上記問題を解決するために、プラズマに曝される部材の温度を熱媒体により一定に調節するプラズマエッチング方法(特開平4-256316号公報)や、反応容器の内壁がペルチェ効果を生ずる部材で覆われたプラズマ処理装置(特開平4-209528号公報)が提案されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】上記した特開平4-2 56316号公報記載の方法においては、例えばプラズマ生成室を二重構造とし、その間に80℃程度の熱媒体を流通させ、前記プラズマ生成室を設定温度に保ち、エッチング速度及び選択比を一定に保持しようとしている。

【0007】しかしながら、このような熱媒体の循環による温度制御では、前記プラズマ生成室内で発生する熱量に比較し、前記熱媒体の熱輸送量が少ないため、前記プラズマ生成室内壁の温度が飽和するときプラズマ処理に好ましい温度条件とすべく熱媒体の温度を低く設定した場合、前記内壁の温度が飽和するまでに時間がかかり、この間はプラズマ処理速度に変化が現れる。他方

り、この間はプラズマ処理速度に変化が現れる。他方、早めに前記内壁の温度がプラズマ処理に好ましい温度条件となるように、熱媒体の温度をやや高く設定した場合、前記内壁の温度がプラズマ処理に好ましい温度条件となった後も徐々に上昇を続け、飽和温度が予想以上に高くなり、好ましいプラズマ処理条件を得られないという課題があった。

【0008】また、反応容器内の構成部材、例えばスパッタ装置のターゲット等においても同様の課題があった。

40 【0009】また、特開平4-209528号公報記載のプラズマ処理装置においては、前記反応容器の内壁が前記ペルチェ効果を生ずる部材で覆われており、この部材の吸熱反応によりプラズマ処理中の前記反応容器が冷却されるものの、該反応容器内壁の温度を所望の設定温度に正確に制御することができるようなものではなく、やはり前記反応容器の温度を所望の温度に維持することは難しいという問題があった。

【0010】また、平行平板型RIE装置におけるアース電極においても、該アース電極下面の温度が20℃以上変動することがあり、この場合、プロセスの再現性が

得られないという課題があった。

【0011】本発明は上記課題に鑑みてなされたものであって、プラズマに曝される部分の温度を処理に適した所望温度に迅速に設定して維持し、プラズマ処理速度を一定にすることができ、またエッチングプロセスの再現性を良好にすることができるプラズマ処理装置及び該装置を用いたプラズマ処理方法を提供することを目的としている。

#### [0012]

【課題を解決するための手段】図1は各種の方式・冷媒 10 (熱媒体)による熱伝達係数を示したグラフである。図 1から明らかなように熱伝達係数は、気相よりも液相の 方が大きく、さらに液相の自然対流・強制対流よりも沸騰伝熱の方が大きいことがわかる。このように、直接蒸発冷却(沸とう伝熱)方式では極めて効率的に熱を伝達することができる。

【0013】また、一つの物質の液相と気相とが熱平衡 にあって共存するときにおいては、前記両相の温度を沸 点近傍で恒温に維持することができる。

【0014】本発明者は、直接蒸発冷却方式では熱伝達 20 量を大きくすることができる点と、沸点近傍で正確に恒 温維持することができる点とに着目した。

【0015】すなわち、上記課題を解決するために本発明に係るプラズマ処理装置(1)は、その内部において試料を処理するための反応容器と、該反応容器の周囲壁の少なくとも一部に内設された恒温媒体室と、該恒温媒体室に連通した液化室と、前記恒温媒体室内に封入される媒体を加熱するための加熱手段と、前記恒温媒体室内で気化した媒体を液化するための冷却手段とを備えていることを特徴としている。

【0016】前記反応容器の周囲壁の材料としては、熱 伝導性のよい耐プラズマ性の材料を用いる必要がある。

【0017】また、前記恒温媒体室は大気圧以上に耐え得る密閉室形式であっても、または図2に示したように反応容器16の周囲壁内に形成された液化室11eに膨張室11iが連設され、恒温媒体室11aの圧力が制御可能に構成されていてもよい。

【0018】前記媒体としては、前記反応容器の周囲壁の材料と反応しにくく、かつ目的とするプラズマ処理の最適温度近傍の沸点を有する媒体を選ぶ必要があり、例 40 えばフッ素系不活性液体や水等が挙げられる。

【0019】また前記加熱手段の一例としてヒータが挙 げられる。このヒータは前記恒温媒体室内の恒温媒体に 浸かる位置に配設されるのが好ましい。

【0020】さらに前記冷却手段の一例として冷却パイプが挙げられる。

【0021】また本発明に係るプラズマ処理装置(2)は、その内部において試料を処理するための反応容器と、該反応容器内に配設された構成部材と、該構成部材の少なくとも一部に内設された恒温媒体室と、該恒温媒 50

:

体室に連通した液化室と、前記恒温媒体室内に封入される媒体を加熱するための加熱手段と、前記恒温媒体室内で気化した媒体を液化するための冷却手段とを備えていることを特徴としている。

【0022】前記構成部材としては、前記反応容器内においてプラズマに曝される試料以外の部材、すなわち金属製もしくは絶縁物質製の防着板、プラズマスパッタ装置等で用いられるターゲット(金属製もしくは絶縁物質製を問わず)、あるいは平行平板型のプラズマ処理装置における電極等が挙げられる。

【0023】前記構成部材の材料としては、やはり熱伝導性のよい耐プラズマ性の材料を用いる必要がある。

【0024】また本発明に係るプラズマ処理方法は、上記プラズマ処理装置(1)または(2)を用い、前記恒温媒体室内に封入された媒体を前記加熱手段を用いて媒体の沸点近傍の温度まで加熱するとともに、前記恒温媒体室内で気化した媒体を前記冷却手段を用いて冷却して液化しつつ、前記反応容器内においてプラズマを生成して前記試料を処理することを特徴としている。

#### 0 [0025]

【作用】上記構成のプラズマ処理装置(1)によれば、所望処理温度近傍の沸点を有する媒体を前記恒温媒体室内に封入し、予め前記加熱手段により媒体を媒体の沸点近傍まで加熱しておくことにより、前記周囲壁がプラズマ処理中にプラズマ照射を受けて加熱されると、直接蒸発方式の蒸発潜熱により前記周囲壁からは大量の熱が奪われる。一方媒体は沸騰・気化すると共に、気化した媒体は前記冷却手段を用いて液化され、媒体の温度が沸点近傍で恒温維持される。その結果、前記周囲壁が短時間で処理に適した所望温度になると共に処理回数を重ねても所望温度で安定することとなり、プラズマ処理速度が一定に維持される。

【0026】また上記構成のプラズマ処理装置(2)によれば、前記構成部材が上記したプラズマ処理装置

(1)における前記反応容器の周囲壁と略同様の作用を受けて恒温に維持される。

【0027】さらに上記構成のプラズマ処理方法によれば、前記媒体として所望処理温度近傍の沸点を有する媒体を用いることにより、前記周囲壁又は前記構成部材がプラズマ処理中にプラズマ照射を受けて加熱されても、直接蒸発方式の蒸発潜熱により前記周囲壁又は前記構成部材からは大量の熱が奪われる。そして媒体は沸騰・気化すると共に前記冷却手段により冷却されて液化され、媒体の温度が沸点近傍で恒温維持される。その結果、前記周囲壁又は前記構成部材が短時間で処理に適した所望温度に設定されると共に処理回数を重ねても所望温度で安定することとなり、プラズマ処理速度が一定に維持される。

[0028]

| 【実施例及び比較例】以下、本発明に係るプラズマ処理

装置及び該装置を用いたプラズマ処理方法の実施例及び 比較例を図面に基づいて説明する。

【0029】[実施例1]図3は、実施例1に係るEC Rを利用したプラズマ処理装置の模式的断面図であり、 図中10はプラズマ処理装置を、16は反応容器をそれ ぞれ示している。反応容器16はプラズマ生成室11及 び試料室13を構成しており、プラズマ生成室11の周 囲壁11wは二重構造となっており、その内部には液体 状態の媒体が気体層を残すように封入され、媒体の液体 層収容部分が恒温媒体室11aとなっており、媒体の気 10 体層収容部分が液化室11eとなっている。恒温媒体室 11aの下部には媒体に浸かるようにヒーター11fが 配設され、ヒーター11fにより媒体が加熱されるよう になっている。また、液化室11eには例えば20℃の 所定温度に設定された冷却水が流通する冷却パイプ11 hが配設され、冷却パイプ11hにより気化した媒体が 液化されるようになっている。また、液化室11eには ベローズタイプの膨張室11iが配管11jを介して接 続されており、この膨張室11iにより媒体の蒸発・気 化室11eの圧力が調節されるようになっている。

【0030】また、プラズマ生成室11の上部壁中央には石英ガラス板11bにより封止されたマイクロ波導入口11cが形成され、さらに下部壁中央のマイクロ波導

入口11cと対向する位置にはプラズマ引き出し窓11 dが形成されている。マイクロ波導入口11cには他端がマイクロ波発振器(図示せず)に接続された導波管12の一端が接続され、またプラズマ引き出し窓11dに臨ませて試料室13が配設されている。さらにプラズマ生成室11及びこれに接続された導波管12の一端部にわたってこれらを囲繞する態様でこれらと同心状に励磁コイル14が配設されている。

【0031】一方、試料室13内にはプラズマ引き出し窓11dと対向する位置に試料Sを載置するための試料台15が配設され、試料室13の下部壁には図示しない排気装置に接続される排気口13aが形成されている。また図中11gはプラズマ生成室11に連なるガス供給系を示しており、13gは試料室13に連なるガス供給系を示している。

> 【0033】 【表1】

(201)	(フロリナート (米国スリ	スリーエム社商標名)の代表物性一覧表〉	代表物性一點	[表〉						
7		±3			7	נו ם	+ -			
E	Ħ		FC-72	FC-84	FC-77	FC-75	FC-40	FC-43	FC-70	FC-71
龙		ړ	56	08	9.7	102	155	174	215	253
所動点		a	06-	96-	-110	-88	-57	-50	-25	33
1	(@25°C)		1.68	1.73	1.78	1.77	1.87	1.88	1.94	1.90#
	(@-54C)		1.90	1.93	1.97	1.96				
1	(@25°)	c S t	0.4	93 '0	8 .0	0.8	2.2	2.8	14.0	73**
劉和英	(@-54C)	cSt	1.9	4.0	6,9	7.4				
蒸気圧	(@25°C)	torr	232	6 /	42	3.1	3	1.3	<0.1	<0.02**
比赛	(@25°)	cal/g·°C	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
蒸発熱	(沸点)	cal/g	2 1	1 9	2 0	2 1	<i>L</i> I	1.7	16	15
熱伝導度	熱伝導度 (@25℃)	cal/cm·sec·C	0.00014	0.00014+	0.00015*	0.00015	0.00016*	0.00016	0.00017*	0.00017**
<b>康張係数</b>	ģ.	Com³/cm³ ⋅ ℃	0.0016	0.0015	0.0014	0.0014	0.0012	0.0012	0.0010	0.0012
表面張力	7	dynes/cm	1.2	13	1.5	15	16	16	18	18**
屈桁率	(@25℃)		1.251	1.261	1.280	1.276	1.290	1.291	1.303	1.299**
艳绿耐力	絶縁耐力 (@25℃)	К V (2.54 mmgap)	3.8	4 2	4 0	4 0	46	42	40	42**
誘電率(	(@25°) [1kHz]		1.76	1.81+	1.86	1.86	1.89	1.90	1.98	1.94
誘電正接(	誘電正接 (@25℃) [lkHz]		<0.0003	<0.0003*	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0001	<0.0001	< 0.0001
体積抵抗	t.	ohm-cm	1.0×10¹8	1.0x1015+	1.9×1016	$8.0 \times 10^{15}$	4.0×10¹5	3.4×1018	2.3×1016	2.2x1014*
水分溶解量	26	ррш (Wt. )	1 0	11*	13	1.1	7	7	8	8*
空気溶解量	2量	mfgas/100mfliquid	48	43*	41	40	2.7	26	22	20*

【0034】このように構成されたプラズマ処理装置1 Oを用い、試料S表面にプラズマ処理を施す場合、まず ヒータ11fを用いて恒温媒体室11a内の媒体を媒体 の沸点よりやや低い温度、例えば約210℃まで加熱 し、プラズマ生成室11の周囲壁11wの温度をプラズ マ処理に適した温度近傍にしておく。また、冷却パイプ 11 h に約20℃の水を流通させる。この後、プラズマ

\*プラズマ生成室11又は試料室13内にガス供給系11 g又はガス供給系13gを通じて所要のガス圧力が得ら れるようにガスを供給し、励磁コイル14により電子サ イクロトロン共鳴励起に必要な磁界を形成しつつマイク 口波導入口11cを通じてプラズマ生成室11内にマイ クロ波を導入し、プラズマ生成室11を空洞共振器とし てガスを共鳴励起させ、プラズマを生成させる。生成し 生成室11及び試料室13内を所定の真空度に設定し、\*50 たプラズマは励磁コイル14により形成される試料室1

3側に向かうに従い磁束密度が低下する発散磁界によって試料室13内の試料S及び試料S周辺に投射せしめられ、試料S表面にプラズマ処理を施す。

【0035】図4は実施例1に係るプラズマ処理装置1 0を用いた上記方法により、試料S表面に形成された酸 化シリコン膜にエッチング処理を施し、前記酸化シリコ ン膜のエッチング速度の経時変化を調べた結果を示した グラフである。また図4には合わせて、比較例として従 来の約80℃の流通水でプラズマ生成室の温度制御を行 う特開平4-256316号公報記載のプラズマ処理方 10 法を実施し、同様に試料S表面に形成された酸化シリコ ン膜にエッチング処理を施し、エッチング速度の経時変 化を調べた結果を示した。

【0036】エッチング処理条件はマイクロ波電力を 1.5kWに、試料室13の圧力を5mTorrに、エッチングガス(CF4及びCHF3の混合ガス)の流量を50sccmにそれぞれ設定した。またグラフにおける縦軸は、試料Sの処理枚数1枚目における酸化シリコン膜のエッチング速度を1.0とした場合の相対エッチング速度を示している。

【0037】図4から明らかなように実施例に係るプラズマ処理装置10を用いたエッチング処理方法による場合は、前記酸化シリコン膜の相対エッチング速度は処理枚数が40枚目まで約1.0とほとんど変化しておらず、エッチング処理速度の経時変化はほとんどなかった。これに対して比較例に係るエッチング処理方法による場合は、処理枚数が10枚目までは次第に下がっていき、10枚目以降は約0.8程度と低くなり、この後も徐々にエッチング処理速度の経時変化が発生している。このように、恒温媒体室11a内に封入された媒体を予め加熱すると共に恒温媒体室11a内で気化した媒体を液化することにより、プラズマ生成室11の周囲壁11wの温度をプラズマ処理に適した温度近傍で一定に調節し、試料SへのCの付着量を減らしてプラズマ処理速度を一定に維持することができた。

【0038】次に、試料S表面に形成されたレジストパターンを有する酸化シリコン膜に、図4の場合と同様のエッチング処理条件にてエッチングを行い、この処理を40枚の試料Sに行った場合における対レジスト選択比(酸化シリコン膜エッチング速度/レジスト膜エッチング速度)の経時変化を調べ、その結果を図5に示す。ここでは、試料Sの処理枚数1枚目における対レジスト選択比を1.0とした場合の相対選択比を縦軸にとっている。

【0039】図5から明らかなように実施例では、相対 選択比は処理枚数が40枚まで約1.0とほとんど変化 しておらず、対レジスト選択比の経時変化はほとんどな かったのに対し、従来例では、相対選択比は処理枚数が 増加するにつれて次第に増加して10枚目で約1.8と 大きな値となり、この後も徐々に増加しており、相対選 50 10

択比の経時変化が発生している。このように、恒温媒体室11a内に封入された媒体を予め加熱すると共に恒温媒体室11a内で気化した媒体を液化することにより、試料SへのCの付着量を減らして試料Sにおける対レジスト選択比をほぼ一定に維持することができた。

【0040】図6は図4の場合と同様のエッチング処理 を80枚の試料Sに施し、パーティクル数の経時変化を 調べた結果を示したグラフである。

【0041】図6から明らかなように実施例では、パー ティクル数は少ない値で維持されており、パーティクル 数の経時変化はほとんどなかった。これに対して従来例 では、パーティクル数は処理枚数が20枚目まで次第に 増加し、25枚目では約100個と急増しており、その 後はほぼ一定して約40個程度と多く、さらに65枚目 で約180個と突発的に増加した後もかなり多い値とな っており、パーティクル数の経時変化が発生している。 このような変化は、プラズマのon-offと共に起こ る周囲壁11wの温度変化によるストレスで周囲壁11 wに付着した反応生成物が剥離しやすく、また該反応生 成物の膜厚がある程度以上になると自重により多量の前 記反応生成物が剥離して突発的にパーティクル数が増加 するために起こると考えられる。このように、恒温媒体 室11a内に封入された媒体を予め加熱すると共に恒温 媒体室11a内で気化した媒体を液化することにより、 周囲壁11wの温度をプラズマのon-offに関係な く一定に調節し、周囲壁11wの温度変化による前記反 応生成物の剥離を阻止し、処理枚数の増加に伴うパーテ ィクル数の増加を防止することができた。

【0042】以上説明したように実施例1に係るプラズマ処理装置10を用いたプラズマ処理方法においては、プラズマ処理に適した温度近傍の沸点を有する媒体を用いることにより、周囲壁11wがプラズマ処理中にプラズマ照射を受けて加熱されても、直接蒸発方式の蒸発潜熱により周囲壁11wから大量の熱が奪われる。そして媒体は沸騰・気化すると共に、冷却パイプ11hを流れる冷却水により冷却されて液化され、媒体の温度が沸点近傍で恒温維持される。その結果、周囲壁11wの温度を短時間でプラズマ処理に適した温度に設定できると共に処理回数を重ねても周囲壁11wの温度を所望温度に安定的に維持することができ、試料S表面へのエッチングガス分解生成物の付着量を減らして、エッチング処理速度及び選択比を一定に維持することができる。

【0043】また、プラズマのon-offに関係なくプラズマ生成室11の周囲壁11wの温度が一定に保たれるため、周囲壁11wの温度変化による前記反応生成物の剥離を阻止してパーティクルの発生を防止することができる。

【0044】なお本実施例では、反応容器16の周囲壁の一部すなわちプラズマ生成室11の周囲壁11wが二重構造である場合を例に挙げて説明したが、別の実施例

では、反応容器16の周囲壁の全部が二重構造であって もよい。

【0045】また本実施例では、恒温媒体室11a及び 液化室11eが一体的に形成されている場合を例に挙げ て説明したが、別の実施例では、恒温媒体室11a及び 液化室11eが別個に形成されて連通していてもよい。 【0046】さらに本実施例では、媒体として、フッ素 系不活性液体であるフロリナートFC-70(米国スリ ーエム社商標名)を用いた場合を例に挙げて説明した が、別の実施例では、媒体としてその他、表1に示した 10 各種フロリナート (米国スリーエム社商標名) FC-7  $2(C_6F_{14})$ ,  $FC-84(C_7F_{16})$ , FC-77, FC-75 (C<sub>8</sub>  $H_{18}$ ), FC-40, FC-4 3、FC-71、水、パークロロエチレン(CC12 = CC12)、トリクロロエチレン(CHC1=CC1 2 )、1.1.1 ートリクロロエタン(CC 13 CH3)等 のプラズマ生成室11の周囲壁11wの構成材料と反応 しにくい各種媒体を用いることができ、各種プラズマ処 理に適した温度近傍の沸点を有する媒体を選択して用い ればよい。

【0047】また本実施例では、媒体の加熱手段として ヒータ11fが配設された場合を例に挙げて説明した が、別の実施例では、加熱手段として、その他赤外線ラ ンプ等が配設されていてもよい。

【0048】さらに本実施例では、気化した媒体の冷却 手段として冷却パイプ11hが配設された場合を例に挙 げて説明したが、別の実施例では、冷却手段として、そ の他冷却シュラウド等が配設されていてもよい。

【0049】また本実施例では、プラズマ処理装置10 がECRを利用したプラズマ処理装置である場合につい 30 て説明したが、別の実施例ではECRを利用しない有磁 場マイクロ波を利用したプラズマ処理装置であってもよ 11

【0050】[実施例2]図7は実施例2に係る平行平 板型バイアススパッタ装置を模式的に示した断面図であ り、図中20は平行平板型バイアススパッタ装置を、2 6は反応容器をそれぞれ示している。反応容器26の上 部にはターゲット電極21が配設されており、このター ゲット電極21は二重構造となっており、その内部には 液体状態の媒体が気体層を残すように封入され、液体層 収容部分が恒温媒体室21aとなっており、媒体の気体 層収容部分が液化室21eとなっている。恒温媒体室2 1 aの下部には媒体に浸かるようにヒーター21 f が配 設され、ヒーター21fにより媒体が加熱されるように なっている。また、液化室21eには例えば所定温度に 設定された冷却水が流通する冷却パイプ21hが配設さ れ、冷却パイプ21hにより気化した媒体が液化される ようになっている。また、液化室21eにはベローズタ イプの膨張室21iが配管21jを介して接続されてお り、この膨張室21iにより媒体の蒸発気化に伴う圧力 50

1 2 の上昇が緩和され、恒温媒体室21a及び液化室21e の圧力が調節されるようになっている。そしてターゲッ

ト電極21の下面にはターゲット25が保持されるよう になっている。

【0051】また、反応容器26の下部にはヒータ24 aが内設された試料台電極24が配設されており、試料 台電極24上には試料Sが載置されるようになってい る。また反応容器26の側壁にはガス供給系23gが、 ターゲット電極21及び試料台電極24には高周波電源 22b、24bがそれぞれ接続されている。

【0052】このような構成の平行平板型バイアススパ ッタ装置20を用い、ターゲット25としてA1を用い て試料S表面にA1膜を形成する場合、まず媒体として 沸点が174℃のFC−43を恒温媒体室21a内に封 入した後、反応容器26内の試料台電極24上に試料S を載置する。次に、ヒータ21fを用いて恒温媒体室2 1 a内の媒体を媒体の沸点よりやや低い温度、例えば約 170℃まで加熱し、ターゲット電極21下部をプラズ マ処理に適した温度近傍にしておく。また、冷却パイプ 21 hに約20℃の水を流通させる。この後、反応容器 26内を所定の真空度に設定し、ガス供給系23gを通 じて所要のガス圧が得られるようにArガスを供給す る。次に、ターゲット電極21及び試料台電極24に高 周波電源22b、24bから高周波電界を付加すること によりArガスがプラズマ化され、主にArイオンによ りA1からなるターゲット25がスパッタされ、試料S 表面にA1膜が形成される。

【0053】実施例2に係る平行平板型バイアススパッ 夕装置20を用いた処理方法においては、プラズマ処理 に適する温度近傍の沸点を有する媒体を用いることによ り、図3に示した実施例1に係るプラズマ処理装置10 におけるプラズマ生成室11の周囲壁11wと略同様の 効果によりターゲット電極21を恒温に維持することが でき、ターゲット25の局所エロージョン(侵食)を防 止してスパッタ速度を一定に保つことができる。

【0054】[実施例3]図8は実施例3に係る平行平 板型RIE装置30を模式的に示した断面図であり、図 7に示した実施例2に係る平行平板型バイアススパッタ 装置20と同様の構成を有する部分については、その説 明を省略し、相違する点についてのみその構成を説明す る。なお実施例2のものと同一の構成部品には同一の符 号を付すこととする。

【0055】図中30は平行平板型RIE装置を、26 は反応容器をそれぞれ示している。反応容器26の上部 にはアース電極27が配設されており、このアース電極 27は二重構造となっており、その内部には液体状態の 媒体が気体層を残すように封入され、液体層収容部分が 恒温媒体室27aとなっており、媒体の気体層収容部分 が液化室27eとなっている。恒温媒体室27aの下部 には媒体に浸かるようにヒーター27 f が配設され、ヒ

ーター27fにより媒体が加熱されるようになっている。また、液化室27eには例えば所定温度に設定された冷却水が流通する冷却パイプ27hが配設され、冷却パイプ27hにより気化した媒体が液化されるようになっている。また、液化室27eにはベローズタイプの膨張室27iが配管27jを介して接続されており、この膨張室27iにより媒体の蒸発気化に伴う圧力の上昇が緩和され、恒温媒体室27a及び液化室27eの圧力が調節されるようになっている。

【0056】また、反応容器26の下方には試料台電極 1034が配設されており、試料台電極34上には試料Sが 載置されるようになっている。また試料台電極34には 高周波電源34bが接続されている。

【0057】実施例3に係る平行平板型RIE装置30においては、プラズマ処理に適する温度近傍の沸点を有する媒体を用いることにより、試料S表面のエッチングを行う際に、実施例2に係る平行平板型バイアススパッタ装置20におけるターゲット電極21と略同様の効果によりアース電極27を恒温に維持することができる。従って、試料S表面へのエッチングガス分解生成物の付20着量を減らして、エッチング処理速度を一定に維持することができる。

【0058】また、アース電極27の温度の変化範囲を20℃未満にすることにより、プロセスの再現性を向上させることができる。

#### [0059]

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係るプラズマ処理装置(1)にあっては、その内部において試料を処理するための反応容器と、該反応容器の周囲壁の少なくとも一部に内設された恒温媒体室と、該恒温媒体室に30連通した液化室と、前記恒温媒体室内に封入される媒体を加熱するための加熱手段と、前記恒温媒体室内で気化した媒体を液化するための冷却手段とを備えているので、所望処理温度近傍の沸点を有する媒体を前記恒温媒体室内に封入し、予め前記加熱手段により媒体を媒体の沸点近傍まで加熱しておくことにより、前記周囲壁がプラズマ処理中にプラズマ照射を受けて加熱されても、媒体の温度が沸点近傍で恒温維持される。その結果、前記周囲壁を短時間で処理に適した所望温度に設定できると共に処理回数を重ねても所望温度で安定的に維持することができ、プラズマ処理速度を一定に維持することができ、プラズマ処理速度を一定に維持することができる

【0060】また本発明に係るプラズマ処理装置(2) 11にあっては、その内部において試料を処理するための反 11応容器と、該反応容器内に配設された構成部材と、該構 11元部材の少なくとも一部に内設された恒温媒体室と、該 11元を温媒体室に連通した液化室と、前記恒温媒体室内に封 20入される媒体を加熱するための加熱手段と、前記恒温媒 21体室内で気化した媒体を液化するための冷却手段とを備 27えているので、上記したプラズマ処理装置(1)におけ 50 30

る前記反応容器の周囲壁と略同様の効果により、前記構成部材を恒温に維持することができる。

14

【0061】従って、該構成部材が平行平板型RIE装置のアース電極である場合は、エッチング速度を一定に維持することができ、また該アース電極下面の温度変化範囲が20℃未満となり、プロセスの再現性を良好にすることができる。

【0062】さらに本発明に係るプラズマ処理装置

(1)または(2)を用いたプラズマ処理方法においては、前記恒温媒体室内に封入された媒体を前記加熱手段を用いて媒体の沸点近傍の温度まで加熱するとともに、前記恒温媒体室内で気化した媒体を前記冷却手段を用いて冷却して液化しつつ、前記反応容器内においてプラズマを生成して前記試料を処理するので、媒体の温度が沸点近傍で恒温維持され、前記周囲壁又は前記構成部材を短時間で処理に適した所望温度に設定できると共に処理回数を重ねても所望温度で安定的に維持することができ、プラズマ処理速度を一定に維持することができる。【図面の簡単な説明】

20 【図1】各種の冷媒(熱媒体)における熱伝達係数を示したグラフである。

【図2】膨張室の配設位置を説明するための概略断面図である。

【図3】本発明に係るプラズマ処理装置の実施例1を模式的に示した断面図である。

【図4】実施例1に係る装置及び従来例に係る装置を用いた場合のエッチング速度の経時変化を示したグラフである

【図5】実施例1に係る装置及び従来例に係る装置を用 0 いた場合の相対選択比(対レジスト)の経時変化を示し たグラフである。

【図6】実施例1に係る装置及び従来例に係る装置を用いた場合のパーティクル数の経時変化を示したグラフである。

【図7】実施例2に係る平行平板型バイアススパッタ装置を模式的に示した断面図である。

【図8】実施例3に係る平行平板型RIE装置を模式的 に示した断面図である。

#### 【符号の説明】

10 プラズマ処理装置

11 プラズマ生成室

11a、21a、27a 恒温媒体室

11e、21e、27e 液化室

11f、21f、27f ヒータ

11h、21h、27h 冷却パイプ

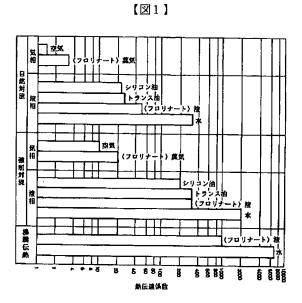
11w 周囲壁

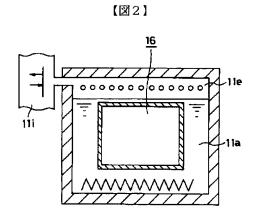
20 平行平板型バイアススパッタ装置

21 ターゲット電極

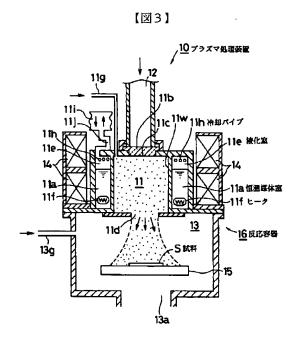
27 アース電極

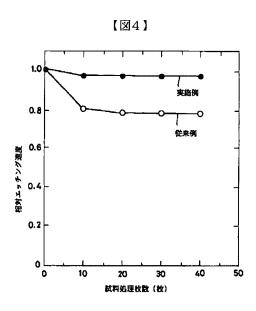
30 30 平行平板型RIE装置





フロリナート:米国スリーエム社商領名





\* NOTICES \*

## Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **DETAILED DESCRIPTION**

### [Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application] this invention relates to the plasma treatment method using the plasma treatment equipment and this equipment for performing plasma treatment, such as etching and thin film formation, to a detail to a sample more about the plasma treatment method which used plasma treatment equipment and this equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Supply a RF etc. in the vacuum housing under reduced pressure in recent years, a discharge in gases is made to start, plasma is generated, and research and development are briskly furthered by irradiating this plasma on a sample front face as that to which the method of processing etching, thin film formation, etc. and its equipment are indispensable to manufacture of a high integrated-semiconductor element etc.

[0003] As such equipment, the parallel monotonous type reactive-ion-etching (RIE;Reactive Ion Etching) equipment and the parallel monotonous type sputtering system which used the RF, the magnetron RIE system using the RF and the magnetic field, etc. are mentioned. Moreover, promising \*\* of owner magnetic field microwave plasma treatment equipment or the electron cyclotron resonance excitation (efficient consumer response: Electron Cyclotron Resonance) plasma treatment equipment is also especially carried out by using microwave and a magnetic field in the future as equipment which can be made to generate the high plasma of activity in a low gas pressure field.

[0004] when performing plasma treatment to a sample front face using the various above-mentioned equipments, the member especially \*\*(ed) by plasma, such as a reaction container, \*\*\*\*\*\*, a target, and an electrode for power introduction, receives plasma irradiation -- accumulation -- carrying out -- the increase in the processing number of sheets of the aforementioned sample -- following -- the above -- the temperature of a member rises gradually There was a problem that originated in this and plasma treatment speed and etch selectivity changed. for example, the etching system of an oxide film -- setting -- CF4 etc. -- although gas is used as etching gas, C which is this decomposition product usually adheres to the plasma production interior of a room the coating weight of this C -- temperature -- depending -- the above -- if the temperature of a member goes up, coating weight will decrease For this reason, under consecutive-processing conditions, the coating weight of C to a plasma production room member decreases, instead the coating weight of C to a sample increases, and the etch rate of the aforementioned sample falls.

[0005] In order to solve the above-mentioned problem, the plasma treatment equipment (JP,4-209528,A) covered by the member from which the plasma etching method (JP,4-256316,A) of adjusting uniformly the temperature of the member \*\*(ed) by plasma with a heat carrier, and the wall of a reaction container produce a Peltier effect is proposed.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the above-mentioned method given in JP,4-256316,A, a plasma production room tends to be made into dual structure, for example, an about 80-degree C heat carrier tends to be circulated in the meantime, the aforementioned plasma production room tends to be maintained at setting temperature, and it is going to hold the etch rate and the selection ratio uniformly.

[0007] However, in the temperature control by circulation of such a heat carrier, since there are few amounts of heat transports of the aforementioned heat carrier, when the temperature of the aforementioned plasma production indoor wall is saturated as compared with the heating value generated in the aforementioned plasma production interior of a room and the temperature of a heat carrier is low set as plasma treatment that it should consider as desirable temperature conditions, before the temperature of the aforementioned wall is saturated, time will be taken, and change appears in plasma treatment speed in the meantime. On the other hand, after the temperature of the aforementioned wall became temperature conditions desirable to plasma treatment when the temperature of a heat carrier was set up a little highly as the temperature of the aforementioned wall served as temperature conditions desirable to plasma treatment a little early, elevation was continued gradually, saturation temperature became high beyond anticipation, and the technical problem that desirable plasma treatment conditions could not be acquired occurred.

[0008] Moreover, the same technical problem occurred also in the composition member in a reaction container, for example, the target of a sputtering system etc.

[0009] Moreover, in plasma treatment equipment given in JP,4-209528,A, although it is covered by the member from which the wall of the aforementioned reaction container produces the aforementioned Peltier effect and the aforementioned reaction container under plasma treatment was cooled by the endothermic reaction of this member, maintaining the temperature of the aforementioned reaction container to desired temperature too had the problem are difficult so that it may not control correctly to

the setting temperature of a request of the temperature of this reaction container wall.

[0010] Moreover, also in the ground electrode in an parallel monotonous type RIE system, 20 degrees C or more of temperature under [ this ] a ground electrode might be changed, and the technical problem that the repeatability of a process was not obtained in this case occurred.

[0011] It aims at offering the plasma treatment method using the plasma treatment equipment and this equipment which this invention can be made in view of the above-mentioned technical problem, and can set quickly the temperature of the portion \*\*(ed) by plasma as the request temperature suitable for processing, can maintain it, and can make plasma treatment speed regularity, and can make repeatability of an etching process good.

[Means for Solving the Problem] <u>Drawing 1</u> is the graph which showed the heat transfer coefficient by various kinds of method and refrigerants (heat carrier). It turns out that the liquid phase of a heat transfer coefficient is larger than a gaseous phase so that clearly from <u>drawing 1</u>, and the boiling heat transfer is still larger than natural convection and the forced convection of the liquid phase. Thus, by the direct evaporative-cooling (ebullition heat transfer) method, heat can be transmitted very efficiently.

[0013] Moreover, when the liquid phase and the gaseous phase of one matter are in thermal equilibrium and live together, the temperature of the aforementioned bi-phase can be maintained to constant temperature near the boiling point.

[0014] the boiling point the point that this invention person can enlarge the amount of heat transfer in a direct vapor cooling system, and near -- exact -- constant temperature -- the maintainable point was noted

[0015] Namely, the plasma treatment equipment (1) applied to this invention in order to solve the above-mentioned technical problem the constant temperature inside which the circumference wall of the reaction container for processing a sample in the interior and this reaction container was installed in part at least -- with a medium room this -- constant temperature -- the liquefaction room which was open for free passage in the medium room, and the above -- constant temperature -- the heating means for heating the medium enclosed with the medium interior of a room, and the above -- constant temperature -- it is characterized by having the cooling means for liquefying the medium evaporated in the medium interior of a room [0016] It is necessary to use the material of thermally conductive good plasma-proof nature as a material of the circumference wall of the aforementioned reaction container.

[0017] moreover, the above -- constant temperature -- even if a medium room is sealing room form that it can bear more than atmospheric pressure, expansion-chamber 11i forms them successively to liquefaction room 11e formed in circumference Kabeuchi of the reaction container 16 as shown in <u>drawing 2</u> -- having -- constant temperature -- the pressure of medium room 11a may be constituted possible [control]

[0018] It is necessary to choose the medium which has the boiling point near the optimum temperature of the plasma treatment which cannot react easily with the material of the circumference wall of the aforementioned reaction container, and is made into the purpose as the aforementioned medium for example, and a fluorine system inactive liquid, water, etc. are mentioned.

[0019] Moreover, a heater is mentioned as an example of the aforementioned heating means, this heater -- the above -- constant temperature -- the constant temperature of the medium interior of a room -- being arranged in the position soaked in a medium is desirable

[0020] Furthermore, a cooling pipe is mentioned as an example of the aforementioned cooling means.

[0021] Moreover, the plasma treatment equipment (2) concerning this invention The reaction container for processing a sample in the interior, and the composition member arranged in this reaction container, this composition -- the constant temperature inside which the member was installed in part at least -- a medium room -- this -- constant temperature -- the liquefaction room which was open for free passage in the medium room, and the above -- constant temperature -- the heating means for heating the medium enclosed with the medium interior of a room, and the above -- constant temperature -- it is characterized by having the cooling means for liquefying the medium evaporated in the medium interior of a room

[0022] The electrode in the target (metal or the product made from insulating material is not asked) used into the aforementioned reaction container as the aforementioned composition member with members other than the sample \*\*(ed) by plasma, i.e., metal, \*\*\*\*\*\* made from insulating material, plasma spatter equipment, etc. or parallel monotonous type plasma treatment equipment etc. is mentioned.

[0023] the aforementioned composition -- it is necessary to use the material of thermally conductive good plasma-proof nature too as a material of a member

[0024] moreover, the plasma treatment method concerning this invention -- the above-mentioned plasma treatment equipment (1) or (2) -- using -- the above -- constant temperature, while heating the medium enclosed with the medium interior of a room to the temperature near the boiling point of a medium using the aforementioned heating means the above -- constant temperature -- it is characterized by generating plasma and processing the aforementioned sample in the aforementioned reaction container, cooling the medium evaporated in the medium interior of a room using the aforementioned cooling means, and liquefying [0025]

[Function] the medium which has the boiling point near the request processing temperature according to the plasma treatment equipment (1) of the above-mentioned composition -- the above -- constant temperature -- if the aforementioned circumference wall is heated in response to plasma irradiation during plasma treatment by enclosing with the medium interior of a room, and heating the medium to near the boiling point of a medium by the aforementioned heating means beforehand, a lot of heat will be taken from the aforementioned circumference wall by the latent heat of vaporization of a direct evaporation method on the other hand, while boiling and evaporating a medium, the vaporized medium is liquefied using the aforementioned cooling means -- having -- the temperature of a medium -- the near boiling point -- constant temperature -- it is maintained Consequently, while

the aforementioned circumference wall becomes the request temperature which was suitable for processing for a short time, even if it piles up the number of times of processing, it will be stabilized at request temperature, and plasma treatment speed is maintained uniformly.

[0026] Moreover, according to the plasma treatment equipment (2) of the above-mentioned composition, it is maintained by constant temperature in response to the same operation as the circumference wall of the aforementioned reaction container in the plasma treatment equipment (1) which the aforementioned composition member described above, and abbreviation.

[0027] Furthermore, according to the plasma treatment method of the above-mentioned composition, even if the aforementioned circumference wall or the aforementioned composition member is heated in response to plasma irradiation during plasma treatment by using the medium which has the boiling point near the request processing temperature as the aforementioned medium, a lot of heat is taken from the aforementioned circumference wall or the aforementioned composition member by the latent heat of vaporization of a direct evaporation method, and it is cooled by the aforementioned cooling means and a medium is liquefied while boiling and evaporating -- having -- the temperature of a medium -- the near boiling point -- constant temperature -- it is maintained Consequently, while the aforementioned circumference wall or the aforementioned composition member is set as the request temperature which was suitable for processing for a short time, even if it piles up the number of times of processing, it will be stabilized at request temperature, and plasma treatment speed is maintained uniformly.

[Example(s) and Comparative Example(s)] Hereafter, the example and the example of comparison of the plasma treatment method using the plasma treatment equipment and this equipment concerning this invention are explained based on a drawing. [0029] [Example 1] drawing 3 is the typical cross section of the plasma treatment equipment using efficient consumer response concerning an example 1, ten in drawing shows plasma treatment equipment, and 16 shows the reaction container, respectively. the reaction container 16 constitutes the plasma production room 11 and the sample room 13, and it encloses them so that circumference wall 11w of the plasma production room 11 may have dual structure and the medium of a liquid state may leave a gas layer at the interior -- having -- the liquid layer hold portion of a medium -- constant temperature -- it is medium room 11a and the gas layer hold portion of a medium has become liquefaction room 11e constant temperature -- heater 11f is arranged by the lower part of medium room 11a so that it may be soaked in a medium, and a medium is heated by heater 11f Moreover, 11h of cooling pipes with which the cooling water set as the predetermined temperature of 20 degrees C circulates is arranged in liquefaction room 11e, and the medium evaporated by 11h of cooling pipes is liquefied. moreover, bellows type expansion-chamber 11i is connected to liquefaction room 11e through piping 11j, and the pressure buildup accompanying evaporation and evaporation of a medium eases by this expansion-chamber 11i -- having -- constant temperature -- the pressure of medium room 11a and liquefaction room 11e is adjusted

[0030] Moreover, microwave inlet 11c closed by quartz-glass board 11b is formed in the center of an up wall of the plasma production room 11, and 11d of plasma drawer apertures is further formed in microwave inlet 11c of the center of a lower wall, and the position which counters. The end of the waveguide 12 by which the other end was connected to the microwave oscillator (not shown) is connected to microwave inlet 11c, and 11d of plasma drawer apertures is made to attend, and the sample room 13 is arranged. The exiting coil 14 is arranged these and in the shape of the said heart in the mode which surrounds these over the end section of the waveguide 12 furthermore connected to the plasma production room 11 and this.

[0031] On the other hand in the sample room 13, the sample base 15 for laying Sample S in 11d of plasma drawer apertures and the position which counters is arranged, and exhaust-port 13a connected to the exhaust which is not illustrated is formed in the lower wall of the sample room 13. Moreover, 11g of gas supply systems which stand in a row in the plasma production room 11 is shown among drawing, and 13g of gas supply systems which stand in a row in the sample room 13 is shown.

[0032] The medium which has the boiling point near [ suitable for plasma treatment ] the temperature as a medium needed to be used, and a metal did not react by inactive here, and there was also no electrical conductivity, it is fluorine system inactive liquid FURORINATO (organic compound of only the U.S. three em company brand name and C-F structure) which has the outstanding property of moreover not deteriorating in incombustibility, and FC-70 whose boiling point shown in Table 1 is 215 degrees C were used.

[0033] [Table 1]

(701)+-1	ナート (米国スリ	(米国スリーエム社商標名)の代表物性一覧表	代表物性一覧	(表)						
1		£			7	מו)	+ -	4		
<u>le</u>	Ŧ		FC-72	FC-84	FC-77	FC-75	FC-40	FC-43	FC-70	FC-71
電影		۵	26	08	26	102	155	174	215	253
が見ば		2	06-	-95	011-	-88	-57	09-	-25	33
1	(@25°C)		1.68	1.73	1.78	1.77	1.87	1.88	1.94	1.90**
H	(@-54C)		1.90	1.93	1.97	1.96				
1	(@25C)	c S t	0.4	99 '0	8 '0	8 .0	2.2	2.8	14.0	73**
1000位英	(@-54C)	cSt	1.9	4.0	6.9	7.4				
蒸気圧	(@25C)	torr	232	4.9	42	3.1	3	1.3	<0.1	<0.02**
比赛	(@25°C)	Cal/g.C	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
蒸発熱	(沸点)	cal/g	2 1	1 9	20	2 1	17	2 1	16	15
熱伝導周	熱伝導度 (@25℃)	cal/cm·sec·C	0.00014	0.00014*	0.00015*	0.00015	0.00016*	91000 0	*11000.0	0.00017**
膨張係数	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	သ. <sub>ဧ</sub> ယာ/ၘအား	0.0016	0.0015	0.0014	0.0014	0.0012	0.0012	0.0010	0.0012
表面張力	,	dynes/cm	12	13	1.5	15	16	91	81	18**
配折率	(@25で)		1.251	1.261	1.280	1.276	1.290	1.291	1.303	1.299**
绝操动力	絶縁動力 (@25℃)	К V (2.54 mmgap)	3.8	4.2	40	4.0	46	4.2	40	42**
誘電率(	(@25°C) [1kHz]		1.76	1.81+	1.86	1.86	1.89	1.90	1.98	1.94
誘電正接	誘電正接 (@25℃) [lkHz]		<0.0003	<0.0003*	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0001	<0.0001	<0.0001
体横抵抗	ţ	ohm-cm	1.0×1018	1.0x1018+	1.9×1014	8.0×1016	4.0×1016	3.4×1015	2.3×1016	2.2x1014*
水分溶解量	要記	ррт (Wt. )	1.0	11*	13	1 1	7	7	8	* 6
空気溶解量	型 ·	mtgas/100mtliquid	48	43*	41	40	2.7	26	22	20*

[0034] thus, the case where plasma treatment is performed to a sample S front face using the constituted plasma treatment equipment 10 -- first -- heater 11f -- using -- constant temperature -- the medium in medium room 11a is heated to temperature a little lower than the boiling point of a medium, for example, about 210 degrees C, and temperature of circumference wall 11w of the plasma production room 11 is carried out near the temperature suitable for plasma treatment Moreover, about 20-degree C water is circulated to 11h of cooling pipes. Then, the inside of the plasma production room 11 and the sample room 13 is set as a predetermined degree of vacuum. Gas is supplied so that necessary gas pressure may be obtained through 11g of gas supply systems, and 13g of gas supply systems in the plasma production room 11 or the sample room 13. Microwave is introduced in the plasma production room 11 through microwave inlet 11c, forming a magnetic field required for electron cyclotron resonance excitation by the exiting coil 14, resonance excitation of the gas is carried out by using the plasma production room 11 as a cavity resonator, and plasma is made to generate. It is made to project it around the sample S in the sample room 13, and sample S by the emission magnetic field to which flux density falls, and the generated plasma performs plasma treatment to a sample S front face by it as it goes to the sample room 13 side formed of an exiting coil 14.

\*\*35℃にて運炉

[0035] <u>Drawing 4</u> is the graph which showed the result which performed etching processing to the silicon-oxide film formed in the sample S front face, and investigated aging of the etch rate of the aforementioned silicon-oxide film by the above-mentioned method using the plasma treatment equipment 10 concerning an example 1. Moreover, it doubled with <u>drawing 4</u>, the plasma treatment method given in JP,4-256316,A which performs the temperature control of a plasma production room with about 80-degree C conventional circulation water as an example of comparison was enforced, etching processing was performed to the

silicon-oxide film similarly formed in the sample S front face, and the result which investigated aging of an etch rate was shown. [0036] etching processing conditions -- the pressure of the sample room 13 was set as 5mTorr(s), and the flow rate of etching gas (mixed gas of CF4 and CHF3) was set as 1.5kW for microwave power at 50sccm(s), respectively Moreover, the vertical axis in a graph shows the relative etch rate at the time of setting the etch rate of the silicon-oxide film in the 1st processing number of sheets of Sample S to 1.0.

[0037] When being based on the etching art using the plasma treatment equipment 10 concerning an example so that clearly from drawing 4, as for the relative etch rate of the aforementioned silicon-oxide film, processing number of sheets hardly changed with about 1.0 to the 40th sheet, but there was almost no aging of etching processing speed. On the other hand, when based on the etching art concerning the example of comparison, the 10th sheet fell gradually, processing number of sheets became low about with about 0.8 after the 10th sheet, and, also after this, aging of etching processing speed is occurring gradually. thus, constant temperature -- while heating beforehand the medium enclosed in medium room 11a -- constant temperature -- by liquefying the medium evaporated within medium room 11a, the temperature of circumference wall 11w of the plasma production room 11 was able to be uniformly adjusted near the temperature suitable for plasma treatment, the coating weight of C to Sample S was able to be reduced, and plasma treatment speed was able to be maintained uniformly [0038] Next, it etches into the silicon-oxide film which has the resist pattern formed in the sample S front face on the same etching processing conditions as the case of drawing 4, aging of the selection ratio for a resist at the time of performing this processing in the sample S of 40 sheets (a silicon-oxide film etch rate / resist film etch rate) is investigated on it, and the result is shown in it at drawing 5. Here, the relative selection ratio at the time of setting the selection ratio for a resist in the 1st

[0039] To there having almost been no aging of the selection ratio for a resist, in the example, as for the relative selection ratio, processing number of sheets hardly changed with about 1.0 to 40 sheets, but in the conventional example, the relative selection ratio increased gradually and became about 1.8 and a big value by the 10th sheet as processing number of sheets increased, also after this, it is increasing gradually and aging of a relative selection ratio has occurred so that clearly from drawing 5. thus, constant temperature -- while heating beforehand the medium enclosed in medium room 11a -- constant temperature -- by liquefying the medium evaporated within medium room 11a, the coating weight of C to Sample S was able to be reduced, and the selection ratio for a resist in Sample S was able to be maintained to about 1 law

processing number of sheets of Sample S to 1.0 is for a vertical axis.

[0040] <u>Drawing 6</u> is the graph which showed the result which performed the same etching processing as the case of <u>drawing 4</u> to the sample S of 80 sheets, and investigated aging of the number of particle.

[0041] In the example, the number of particle is maintained with the few value so that clearly from drawing 6, and there was almost no aging of the number of particle. on the other hand, in the conventional example, in the 25th sheet, processing number of sheets increased the number of particle gradually to the 20th sheet, and it is increasing rapidly with about 100 pieces, and about 1 law is taken after that, after and increasing by the 65th more sheet with about about 40 pieces as suddenly as about 180 pieces, it is quite many values, and aging of the number of particle has occurred It is thought that such change takes place since a lot of aforementioned resultants will exfoliate with a self-weight and the number of particle will increase suddenly if the resultant which adhered to circumference wall 11w for the stress by the temperature change of circumference wall 11w which happens with on-off of plasma tends to exfoliate and the thickness of this resultant becomes above to some extent. thus, constant temperature -- while heating beforehand the medium enclosed in medium room 11a -- constant temperature -- by liquefying the medium evaporated within medium room 11a, the temperature of circumference wall 11w was able to be uniformly adjusted not related to on-off of plasma, exfoliation of the aforementioned resultant by the temperature change of circumference wall 11w was able to be prevented, and the increase in the number of particle accompanying the increase in processing number of sheets was able to be prevented

[0042] As explained above, even if circumference wall 11w is heated in response to plasma irradiation during plasma treatment by using the medium which has the boiling point near [ suitable for plasma treatment ] the temperature in the plasma treatment method using the plasma treatment equipment 10 concerning an example 1, a lot of heat is taken from circumference wall 11w by the latent heat of vaporization of a direct evaporation method. and it is cooled with the cooling water which flows in 11h of cooling pipes, and a medium is liquefied while boiling and evaporating -- having -- the temperature of a medium -- the near boiling point -- constant temperature -- it is maintained Consequently, while being able to set the temperature of circumference wall 11w as the temperature which was suitable for plasma treatment for a short time, even if it piles up the number of times of processing, the temperature of circumference wall 11w is stably maintainable to request temperature, the coating weight of the etching gas decomposition product to a sample S front face can be reduced, and etching processing speed and a selection ratio can be maintained uniformly.

[0043] Moreover, since the temperature of circumference wall 11w of the plasma production room 11 is kept constant regardless of on-off of plasma, exfoliation of the aforementioned resultant by the temperature change of circumference wall 11w can be prevented, and generating of particle can be prevented.

[0044] In addition, although the case where circumference wall 11w of some circumference walls 11 of the reaction container 16, i.e., a plasma production room, was dual structure was mentioned as the example and this example explained it, in the another example, all of the circumference walls of the reaction container 16 may be dual structure.

[0045] moreover -- this example -- constant temperature -- although the case where medium room 11a and liquefaction room 11e were formed in one was mentioned as the example and explained -- another example -- constant temperature -- medium room 11a and liquefaction room 11e are formed separately, and may be open for free passage

[0046] Although the case where FURORINATO FC-70 (U.S. three em company brand name) which is a fluorine system inactive

liquid was used was mentioned as the example and this example furthermore explained it as a medium FURORINATO (U.S. three em company brand name) FC-72 [ various ] shown in Table 1 in addition to this as a medium in the another example (C6 F14), FC-84 (C7 F16), FC-77, FC-75 (C8 H18), FC-40, FC-43, FC-71, water, a par chloroethylene (CCl2 =CCl2), The component of circumference wall 11w of the plasma production rooms 11, such as a trichloroethylene (CHCl=CCl2) and 1.1.1-trichloroethane (CCl3 CH3), and the various media which cannot react easily can be used. What is necessary is to choose the medium which has the boiling point near [ suitable for various plasma treatment ] the temperature, and just to use it. [0047] Moreover, although the case where heater 11f was arranged as a heating means of a medium was mentioned as the example and this example explained it, in addition to this in the another example, the infrared lamp etc. may be arranged as a heating means.

[0048] Although the case where 11h of cooling pipes was arranged as a cooling means of the vaporized medium was mentioned as the example and this example furthermore explained it, in addition to this in the another example, the cooling shroud etc. may be arranged as a cooling means.

[0049] Moreover, although this example explained the case where plasma treatment equipment 10 was plasma treatment equipment using efficient consumer response, you may be plasma treatment equipment using the owner magnetic field microwave which does not use efficient consumer response in the another example.

[0050] [Example 2] drawing 7 is the cross section having shown typically the parallel monotonous type bias spatter equipment concerning an example 2, 20 in drawing shows parallel monotonous type bias spatter equipment, and 26 shows the reaction container, respectively. the target electrode 21 is arranged in the upper part of the reaction container 26, and this target electrode 21 has dual structure, and it encloses with the interior so that the medium of a liquid state may leave a gas layer -- having -- a liquid layer hold portion -- constant temperature -- it is medium room 21a and the gas layer hold portion of a medium has become liquefaction room 21e constant temperature -- heater 21f is arranged by the lower part of medium room 21a so that it may be soaked in a medium, and a medium is heated by heater 21f Moreover, 21h of cooling pipes with which the cooling water set as predetermined temperature circulates is arranged in liquefaction room 21e, and the medium evaporated by 21h of cooling pipes is liquefied. moreover, bellows type expansion-chamber 21i is connected to liquefaction room 21e through piping 21j, and the rise of the pressure accompanying evaporation evaporation of a medium eases by this expansion-chamber 21i -- having -- constant temperature -- the pressure of medium room 21a and liquefaction room 21e is adjusted And a target 25 is held on the undersurface of a target electrode 21.

[0051] Moreover, the sample base electrode 24 inside which heater 24a was installed is arranged by the lower part of the reaction container 26, and Sample S is laid on the sample base electrode 24. Moreover, 23g of gas supply systems is connected to the side attachment wall of the reaction container 26, and RF generators 22b and 24b are connected to the target electrode 21 and the sample base electrode 24, respectively.

[0052] FC-43 whose boiling point is 174 degrees C as a medium first when forming aluminum film in a sample S front face using the parallel monotonous type bias spatter equipment 20 of such composition, using aluminum as a target 25 -- constant temperature -- after enclosing in medium room 21a, Sample S is laid on the sample base electrode 24 in the reaction container 26 next, heater 21f -- using -- constant temperature -- the medium in medium room 21a is heated to temperature a little lower than the boiling point of a medium, for example, about 170 degrees C, and the target-electrode 21 lower part is carried out near the temperature suitable for plasma treatment Moreover, about 20-degree C water is circulated to 21h of cooling pipes. Then, the inside of the reaction container 26 is set as a predetermined degree of vacuum, and Ar gas is supplied so that necessary gas \*\* may be obtained through 23g of gas supply systems. Next, by adding RF electric field to a target electrode 21 and the sample base electrode 24 from RF generators 22b and 24b, Ar gas is plasma-ized, the spatter of the target 25 which mainly consists of aluminum by Ar ion is carried out, and aluminum film is formed in a sample S front face.

[0053] A target electrode 21 can maintain to constant temperature according to the same effect as the circumference wall 11w of the plasma-production room 11 in the plasma-treatment equipment 10 concerning the example 1 shown in drawing 3, and abbreviation, the partial erosion (pervasion) of a target 25 can prevent, and a sputtering rate can keep constant by using the medium which has the boiling point near [ suitable for plasma treatment ] the temperature in the art using the parallel monotonous type bias spatter equipment 20 concerning an example 2.

[0054] [Example 3] drawing 8 is the cross section having shown typically parallel monotonous type RIE system 30 concerning an example 3, omits the explanation about the portion which has the same composition as the parallel monotonous type bias spatter equipment 20 concerning the example 2 shown in drawing 7, and explains the composition only about a different point. In addition, suppose that the same sign is given to the same component part as the thing of an example 2.

[0055] 30 in drawing shows the parallel monotonous type RIE system, and 26 shows the reaction container, respectively. the ground electrode 27 is arranged in the upper part of the reaction container 26, and this ground electrode 27 has dual structure, and it encloses with the interior so that the medium of a liquid state may leave a gas layer -- having -- a liquid layer hold portion -- constant temperature -- it is medium room 27a and the gas layer hold portion of a medium has become liquefaction room 27e constant temperature -- heater 27f is arranged by the lower part of medium room 27a so that it may be soaked in a medium, and a medium is heated by heater 27f Moreover, 27h of cooling pipes with which the cooling water set as predetermined temperature circulates is arranged in liquefaction room 27e, and the medium evaporated by 27h of cooling pipes is liquefied. moreover, bellows type expansion-chamber 27i is connected to liquefaction room 27e through piping 27j, and the rise of the pressure accompanying evaporation evaporation of a medium eases by this expansion-chamber 27i -- having -- constant temperature -- the pressure of medium room 27a and liquefaction room 27e is adjusted

[0056] Moreover, the sample base electrode 34 is arranged under the reaction container 26, and Sample S is laid on the sample

base electrode 34. Moreover, RF-generator 34b is connected to the sample base electrode 34.

[0057] In parallel monotonous type RIE system 30 concerning an example 3, in case a sample S front face is etched by using the medium which has the boiling point near [ suitable for plasma treatment ] the temperature, the ground electrode 27 can be maintained to constant temperature according to the same effect as a target electrode 21 and abbreviation in the parallel monotonous type bias spatter equipment 20 concerning an example 2. Therefore, the coating weight of the etching gas decomposition product to a sample S front face can be reduced, and etching processing speed can be maintained uniformly. [0058] Moreover, the repeatability of a process can be raised by making the variability region of the temperature of the ground electrode 27 into less than 20 degrees C.

[Effect of the Invention] If it is in the plasma treatment equipment (1) concerning this invention as explained in full detail above the constant temperature inside which the circumference wall of the reaction container for processing a sample in the interior and this reaction container was installed in part at least -- with a medium room this -- constant temperature -- the liquefaction room which was open for free passage in the medium room, and the above -- constant temperature -- the heating means for heating the medium enclosed with the medium interior of a room, and the above -- constant temperature, since it has the cooling means for liquefying the medium evaporated in the medium interior of a room the medium which has the boiling point near the request processing temperature -- the above -- constant temperature -- even if the aforementioned circumference wall is heated in response to plasma irradiation during plasma treatment by enclosing with the medium interior of a room, and heating the medium to near the boiling point of a medium by the aforementioned heating means beforehand -- the temperature of a medium -- the near boiling point -- constant temperature -- it is maintained Consequently, while being able to set the aforementioned circumference wall as the request temperature which was suitable for processing for a short time, even if it piles up the number of times of processing, it can maintain stably at request temperature, and plasma treatment speed can be maintained uniformly. [0060] Moreover, if it is in the plasma treatment equipment (2) concerning this invention The reaction container for processing a sample in the interior, and the composition member arranged in this reaction container, this composition -- the constant temperature inside which the member was installed in part at least -- a medium room -- this -- constant temperature -- with the liquefaction room which was open for free passage in the medium room the above -- constant temperature -- the heating means for heating the medium enclosed with the medium interior of a room, and the above -- constant temperature, since it has the cooling means for liquefying the medium evaporated in the medium interior of a room The aforementioned composition member is maintainable to constant temperature with the circumference wall of the aforementioned reaction container in the above-mentioned plasma treatment equipment (1), and the same effect as abbreviation.

[0061] Therefore, when this composition member is the ground electrode of an parallel monotonous type RIE system, an etch rate can be maintained uniformly, and the temperature-change range under [ this ] a ground electrode becomes less than 20 degrees C, and repeatability of a process can be made good.

[0062] In the plasma treatment equipment (1) furthermore applied to this invention, or the plasma treatment method using (2) the above -- constant temperature, while heating the medium enclosed with the medium interior of a room to the temperature near the boiling point of a medium using the aforementioned heating means the above -- constant temperature, since plasma is generated and the aforementioned sample is processed in the aforementioned reaction container, cooling the medium evaporated in the medium interior of a room using the aforementioned cooling means, and liquefying the temperature of a medium -- the near boiling point -- constant temperature -- it is maintainable, while being able to set the aforementioned circumference wall or the aforementioned composition member as the request temperature which was suitable for processing for a short time, even if it piles up the number of times of processing, it can maintain stably at request temperature, and plasma treatment speed can be maintained uniformly

[Translation done.]

\* NOTICES \*

## Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

#### [Claim(s)]

[Claim 1] the constant temperature inside which the circumference wall of the reaction container for processing a sample in the interior and this reaction container was installed in part at least -- a medium room -- this -- constant temperature -- the liquefaction room which is open for free passage in a medium room, and the above -- constant temperature -- the heating means for heating the medium enclosed with the medium interior of a room, and the above -- constant temperature -- the plasma-treatment equipment characterized by to have a cooling means for liquefying the medium which evaporated in the medium interior of a room

[Claim 2] Plasma treatment equipment characterized by providing the following. The reaction container for processing a sample in the interior, the composition arranged in this reaction container -- a member this composition -- the constant temperature inside which the member was installed in part at least -- a medium room this -- constant temperature -- the liquefaction room which was open for free passage in the medium room, and the above -- constant temperature -- the heating means for heating the medium enclosed with the medium interior of a room, and the above -- constant temperature -- the cooling means for liquefying the medium evaporated in the medium interior of a room

[Claim 3] the above -- constant temperature -- while heating the medium enclosed with the medium interior of a room to the temperature near the boiling point of a medium using the aforementioned heating means -- the above -- constant temperature -- the plasma-treatment method using the plasma-treatment equipment according to claim 1 or 2 characterized by to generate plasma and to process the aforementioned sample in the aforementioned reaction container, cooling the medium evaporated in the medium interior of a room using the aforementioned cooling means, and liquefying

[Translation done.]

10/14/02 5:25 PM